

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-296447

(43)Date of publication of application : 20.10.1992

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

(21)Application number : 03-132420

(71)Applicant : NIPPON MUKI CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.1991

(72)Inventor : MASUDA RYUJI
NAKAYAMA MANABU
ENDO HIDEO

(54) MANUFACTURE OF SINTERING TYPE SEPARATOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance filling density and a hydrophilic property without using an organic solvent by mixing thermoplastic resin powder with water and a dispersant or further a thickener for preparation of a water dispersing material in a sheet-like form, and evaporating water included in the resultant wet molded sheet with slow application of heat, followed by a sintering process.

CONSTITUTION: A polyolefine resin having an average particle diameter of about 60-30 μ m and a weight average molecular weight of 1×10^5 or more is used as a thermoplastic resin because of its excellent oxidation resistance, heat resistance and electrolyte resistance. A material capable of enhancing a water dispersion property of a resin powder particle and a hydrophilic property of a sintering separator such as an ion surfactant, non-ion surfactant and polyoxyethylenenonylphenylether is used as a dispersant. An adding amount is 0.2 parts by weight or 10% by weight with respect to 100 parts by weight of resin powder. As required, viscosity of a water dispersing material is increased, and polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, gelatin or the like is added in order to enhance a sheet molding property, followed by sintering at 150-180° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-296447

(43) 公開日 平成4年(1992)10月20日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 1 M 2/16

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

P 7803-4K

審査請求 未請求 請求項の数8(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-132420

(22) 出願日 平成3年(1991)3月26日

(71) 出願人 000232760

日本無機株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目1番地

(72) 発明者 増田 竜司

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会

社垂井工場内

(72) 発明者 中山 学

岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会

社垂井工場内

(72) 発明者 遠藤 秀夫

岐阜県不破郡垂井町2100-154

(74) 代理人 弁理士 北村 和男

(54) 【発明の名称】 焼結式セパレータの製造法

(57) 【要約】

【目的】 有機溶剤を使用することなしに、最密充填構造をもつ孔径に大きなバラツキがなく而も親水性の優れた焼結粒子組織の蓄電池用焼結式セパレータを製造する方法にある。

【構成】 熱可塑性樹脂粉末を水と分散剤と共に或いは更に増粘剤と共に混合して水性分散物を調製し、これを成形シート用型に入れ、シート状に成形し、得られた湿潤成形シートを緩徐な加熱により水分を蒸発して乾燥し、得られた乾燥成形シートを焼結処理すること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂粉末を、水及び分散剤と共に混合して水性分散物を調製し、これをシート状に成形し、得られた湿潤成形シートを緩徐に加熱して水分を蒸発させ、該成形シートを乾燥させた後、これを焼結処理することを特徴とする焼結式セパレータの製造法。

【請求項2】 該樹脂粉末と、水に分散剤と或いは更に増粘剤とを混入した水性分散媒とを混合して分散物を調製することを特徴とする焼結式セパレータの製造法。

【請求項3】 熱可塑性樹脂粉末を、予め水に分散剤或いは更に増粘剤を添加混合して成る水性分散媒と混合して水性分散物を調製し、これをシート状に成形したことを特徴とする請求項1又は2の焼結式セパレータの製造法。

【請求項4】 該熱可塑性樹脂粉末は、重量平均分子量 1×10^5 以上で、平均粒径が約 $60 \sim 30 \mu\text{m}$ であるポリオレフィン系樹脂粉末である請求項1、2又は3の焼結式セパレータの製造法。

【請求項5】 該分散剤は、該熱可塑性樹脂粉末100重量部に対し0.2～10重量部配合することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1つの焼結式セパレータの製造法。

【請求項6】 該増粘剤は、該熱可塑性樹脂粉末100重量部に対し0～5重量部配合することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1つの焼結式セパレータの製造法。

【請求項7】 該水に該分散剤と該増粘剤を該熱可塑性樹脂粉末100重量部に対し夫々0.2～10重量部及び0～5重量部を添加混合して水性分散媒を調製し、該熱可塑性樹脂粉末1に対し該水性分散媒1～2の重量比で混合することを特徴とする請求項2乃至6のいずれか1つの焼結式セパレータの製造法。

【請求項8】 請求項1乃至7の製造法により製造された焼結式セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、焼結式セパレータの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、蓄電池用焼結式セパレータは、ポリ塩化ビニル樹脂粉末をステンレス板上に適当な厚さに展開し、これを焼結することにより製造している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記の焼結式セパレータの製造法では、該樹脂粉末を均一な厚さに展開することが難しく、従って、焼結により得られる焼結セパレータは厚さが不均一となり勝ちであり、且つ孔径に大きいバラツキを生じて機械的特性の劣化、活物質粒子の透過などをもたらす、又、特に厚さ0.5mm以下の肉薄の蓄電池用セパレータを製造する場合は、歪み、クラック

などを生じ、更に又、 $30 \mu\text{m}$ 以上の大きい孔径が散在すると、蓄電池極板から遊離した微細な活物質粒子が透過し易くなり、そのため、蓄電池寿命の短縮をもたらすなどの問題がある。そこで、本発明者は、かかる従来の不都合を解消し、該熱可塑性粉末に有機系分散媒を添加混合したものを分散物として、孔径に大きいバラツキのない最密充填構造の焼結式セパレータの製造法を開発した。然し乍ら、この新しい製造法は、該熱可塑性樹脂粉末の分散物を作るため、有機系溶媒を使用するので、該有機溶剤の回収工程を要し、又、設備を防爆型とする必要があり、製造コストの増大をもたらす。而も、得られた焼結式セパレータは、親和性に劣るので、その後、これに、界面活性剤を含浸させる親水性処理工程を必要とする不便がある。従って、上記の点に鑑み、有機溶媒を使用せずに従来の焼結式セパレータに比し孔径のバラツキが殆どない均一な微孔性を有し且つ親水性の向上した焼結式セパレータを安価に且つ容易に製造することができれば望ましい。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の要望を満足した焼結式セパレータの製造法に係り、その手段は、熱可塑性樹脂粉末を、水及び分散剤と共に混合して水性分散物を調製し、これを型に入れてシート状に成形し、得られた湿潤成形シートを緩徐に加熱して水分を蒸発させ、該成形シートを乾燥させた後、これを焼結処理することを特徴とする。

【0005】

【作用】 該熱可塑性樹脂粉末は、該水と分散剤とから成る水性分散媒に混入しているため、良好な分散の状態が得られる。従って、該分散物を型に流し込んだとき、均一な厚さのシート状の成形体得られる。このようにして得られた湿潤成形シートを緩徐に加熱して水分を静かに蒸発させることにより、該樹脂粒子に揺動を起こさず、所定の均一な厚さの成形シートを静置状態でその乾燥を済ますことができると共に、水の蒸発に伴い、その跡に空隙を生ずるが、その外周の該樹脂粒子は、その空隙を充填し、最終的には最密又は擬最密充填構造の全体に亘り孔径に大きいバラツキのない均一な孔径から成る乾燥成形シートが得られる。この状態より焼結処理を行うので、該樹脂粒子に付着している水分の消失と共に、夫々の樹脂粒子は夫々の定位置で互いに焼結されるので、孔径に殆どバラツキのない焼結式セパレータシートが製造される。又、同時に製造された焼結セパレータには、均一な前記の分散剤が散在しているので親和性が良く、電池内の電解液との濡れが極めて良く、電池性能を高める。

【0006】 この場合、予め水に分散媒と更には必要に応じて増粘剤とを添加混合して水性分散媒としたものを、該樹脂粉末に混合することにより、その分散物の調製作業を容易にすることができる。

3

【0007】尚、該熱可塑性粉末として、重量平均分子量 1×10^5 以上の超高分子であり、且つ平均孔径 $60 \sim 30 \mu\text{m}$ であるポリオレフィン系樹脂粉末を使用するときは、耐酸化性で而も活物質の透過を阻止する約 $20 \mu\text{m}$ 以下の平均孔径を有する焼結式セパレータが提供でき、これを使用し、電池寿命などの向上した電池をもたらす。

【0008】該分散剤は、該熱可塑性樹脂粉末100重量部に対し0.2～10重量部配合することが好ましい。これにより親水性に優れた焼結式セパレータが確実に得られる。

【0009】尚、必要に応じ添加された該増粘剤を、該熱可塑性樹脂粉末100重量部に対し5重量部以下を配合することにより適度の粘性でシート成形性の向上が得られる。

【0010】該水に該分散剤と該増粘剤を夫々、該熱可塑性樹脂粉末100重量部に対し0.2～10重量部及び0～5重量部を添加混合して水性分散媒を調製し、該熱可塑性樹脂粉末1に対し該水性分散媒1～2の重量比で混合するときは、水を加熱蒸発させて乾燥成形シートとし、更に焼結する作業時間を比較的短時間で行うことができる。

【0011】上記の本発明の製造法により得られた焼結式セパレータは、最密充填又は擬最密充填構造の孔径に大きいバラツキがなく、而も親水性の優れたものであり、これにより活物質通過阻止の向上並に電池寿命の延長をもたらす。

【0012】

【実施例】次に、本発明の実施例を詳述する。熱可塑性樹脂粉末としては、従来公知の各種のものが使用できるが、耐酸化性、耐熱性、耐電解液性などの優れた点からは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブデンなどのポリオレフィン系樹脂粉末が好ましいが、就中、重量平均分子量 1×10^5 以上を有する超高分子量のポリオレフィン樹脂粉末が好ましい。又、平均粒径約 $60 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度の該樹脂粉末を使用し、本法の製造法で製造すれば、孔径に大きなバラツキのない活物質の透過を阻止する平均粒径 $30 \mu\text{m}$ 以下の最密充填又は擬最密充填構造の焼結式セパレータが得られる。

【0013】本発明によれば、該熱可塑性樹脂粉末と分散剤と水とを適当な配合割合で添加混合して水性分散物を調製する。この場合、必要に応じ増粘剤を添加することが好ましい。これにより分散物の粘性が付与され、シート成形性を向上するからである。

【0014】該分散剤の添加は、樹脂粉末粒子の水中分酸性を向上することと、製造後の焼結セパレータの親水性の向上のためであるが、その種類は、イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどで、特にHLB 11以上が好ましい。その添加量は、該熱可塑性樹脂粉末100重量

4

部に対し0.2部乃至10重量部の範囲が好ましい。0.2重量部未満では、該熱可塑性樹脂粉末に対し分散効果が充分発揮できず、10重量部を越える場合は、鉛蓄電池の極板に悪影響を及ぼすので、10重量部にとどめることが好ましい。

【0015】該増粘剤の添加は、上記したように、水性分散物の粘度を上げることにより、シート成形性を向上させることにあるが、その種類としては、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ゼラチンなどがあげられるが、これに限定されるものではない。該増粘剤の添加量は、該樹脂粉末100重量部に対し5重量部以下が好ましい。5重量部を越えると、増粘剤は焼結処理後も残存するため、増粘剤が電解液中に遊離して鉛蓄電池の極板に悪影響を及ぼすので、5重量部以下にとどめる。

【0016】該分散物を調製するに当たり、該樹脂粉末とは別に、予め、該水に該分散剤を添加し、更に好ましくは、該増粘剤を添加して水性分散媒を調製し、次で該分散媒と該樹脂粉末とを混合して該水性分散物を調製することが作業上好ましい。この場合、該樹脂粉末と該水性分散媒の配合比は、シート成形を連続的に行うことや該分散媒の蒸発工程を考慮にいと、重量比で1対1～2の割合で混合することが一般で好ましい。該分散媒が少なすぎるとシート成形性が悪くなり、多すぎると蒸発工程に時間がかかりすぎ、作業能率を低下するからである。

【0017】このようにして得られた水性分散物を所定形状の浅い皿状のステンレス、ガラスなどの型に流し込み、所定の均一な厚さのシート状成形シートが得られる。これを加熱乾燥器に入れ、水分を加熱蒸発させるが、比較的低温で緩徐に行うことが必要で、例えば $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 程度の温度で緩やかに加熱し、水を蒸発させる。然るときは、その蒸発に伴い、その蒸発跡に生ずる空隙には、その周囲の樹脂粒子がその自重で充填されて最密充填構成又は擬最密充填構造の全体に均一な微孔性をもつ乾燥成形シートが得られる。仮に、 100°C 又はこれに近い温度で加熱するときは、水の突沸などを起こして、所定の厚さで均一に分散配置していた無数の樹脂粒子が揺動してその配列や厚さが崩れて焼結後の成形シートは歪みやクラックをもつ不良品を生じ好ましくない。一方、温度が低すぎても蒸発に時間がかかりすぎ、作業性の面で不適となる。一般に $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 程度が蒸発乾燥工程を高効率に行うことができ好ましい。かくして、最密充填又はこれに近い構成をもつ樹脂粒子から成る均一な厚さの乾燥成形シートを得た跡、該樹脂粉末の焼結処理を行う。その温度は $150 \sim 180^\circ\text{C}$ で30～20分よく、かくして、最密充填又はこれに近い焼結が得られ、孔径に大きなバラツキのない本発明の焼結式セパレータが得られる。

【0018】尚、本発明の焼結式セパレータを連続的に

5

製造するには、例えば、ステンレス板などのベルトコンベヤ式の長尺シートの両側縁に沿い突枠壁をもつ横断面コ字状の溝枠に形成された移動式型を一方へ移動させ乍ら、これに該分散物を流し込み一定の厚さのシート状に成形したものを、乾燥炉、焼結炉を順次通過させるようにして製造することができる。

【0019】次に、本発明の具体的な実施例を詳述する。

実施例1乃至9

重量平均分子量2. 3×10^6 、平均粒径 $30 \mu\text{m}$ のポリエチレン粉末と、分散媒として1, 3-ジメチルブチルスルホコハク酸ソーダと増粘剤としてポリビニルアルコールとを、表1に実施例1乃至9として示すように配合割合を変え、且つ該樹脂粉末と、水に該分散媒を添加し、或いは更に該増粘剤を添加して成る分散媒との配合割合を重量比で5g:10g、即ち1:2又は5g:5g、即ち1:1の割合に変えて、夫々の容器に入れて攪*

6

* 拌混合して夫々の水性分散物を調製し、これを所定のガラス製の平皿状型内に流し込み、一定の厚さの肉薄の湿潤成形シートを形成し、次でこれを恒温器内に入れ、60℃で30分加熱し蒸発乾燥処理を行った後、次でこれを恒温器内で150℃で30分加熱焼結処理した後取り出し、脱型し、夫々の本発明の耐酸、耐高温酸化性、親水性等に優れた焼結式セパレータを得た。

比較例1

表1に示す通り、上記の実施例6と同じ配合組成の分散物を、型内に流し込み、同じ厚さの肉薄の泥状成形シートを形成し、次でこれを恒温器内に入れ、90℃で10分加熱して急速に蒸発乾燥処理した後、次でこれを恒温器内で150℃で30分加熱焼結処理した後取り出し、脱型したが、クラックが発生して居り、焼結セパレータ製品は得られなかった。

【0020】

【表1】

	樹脂粉末	分散剤	増粘剤	粉末:分散媒	蒸発乾燥	焼 結
実施例1	100部	0.2部	0部	1:2	60℃, 30分	150℃, 30分
実施例2	100部	10部	0部	1:2	"	"
実施例3	100部	0.2部	5部	1:2	"	"
実施例4	100部	10部	5部	1:2	"	"
実施例5	100部	0.2部	0部	1:1	"	"
実施例6	100部	0.2部	1部	1:1	"	"
実施例7	100部	0.2部	5部	1:1	"	"
実施例8	100部	10部	0部	1:1	"	"
実施例9	100部	10部	5部	1:1	"	"
比較例1	100部	0.2部	1部	1:1	90℃, 10分	"

【0021】従来例

従来法に従い、塩化ビニル樹脂粉末を型板上に同じ厚さに展開したものを、恒温器内に入れ、200℃で5分間加熱焼結処理した後取り出し、脱型し、焼結セパレータを得た。

【0022】上記の実施例6の焼結式セパレータ並に該従来例の焼結式セパレータにつき、その物理的特性、親水性試験、電池に組み込んだ電池の寿命試験を行つ

た。親水性試験は、比重1.30の硫酸水溶液に、下端から10mm浸漬した状態で、一定の時間経過後の吸い上げた硫酸水溶液の高さを測定した。寿命試験は、SAE-J240の4分間放電により行った。その結果を表2に示す。

【0023】

【表2】

	引張強度 Kg/cm ²	伸び %	平均孔径 μm	最大孔径 μm	多孔度	親水性 cm	電気抵抗 Ω・100cm ² /枚	SAE寿命 回
実施例6	0.87	110	12.0	14.2	28	20	0.00080	3200
従来例	0.45	10	40.3	68.2	40	10	0.00400	800

【0024】上記表2より明らかなように、本発明の製造法によれば、平均孔径と最大孔径との差に大きな開きがない全体として略均一な微孔径の最密充填又は擬最密充填構造の焼結式セパレータが得られ、而も親水性に優れ、且つ、従来の焼結式セパレータに比し電池寿命の向上をもたらすことが認められる。

【0025】

【発明の効果】このように本発明によるときは、熱可塑性樹脂粉末を水と分散剤と共に或いは更に増粘剤と共に混合して水性分散物を調製し、これをシート成形用型に入れ、シート状に成形した後、緩徐に加熱して水を蒸発させることにより、該樹脂粒子の最密充填構造又は擬最密充填構造の乾燥成形シートを得ることができる。次でかゝる構造の成形シートを焼結処理するときは、孔径に大きなバラツキのない而も同時に親水性の付与された焼結式セパレータを得ることができ、又その製造に有機溶剤を全く使用しないので、その回収工程を要せず、容易に且つ低コストで製造できる効果をもたらす。

【0026】尚、該水性分散物に、増粘剤を添加するときは、粘性を向上し、シート成形性を向上する効果をもたらす。

【0027】又、該分散剤の添加量を、該樹脂粉末100重量部に対し0.2～10重量部の範囲とするときは、分散効果を確保し、良好な分散物をもたらす、而も製造された焼結式セパレータを組み込んだ電池に悪影響を与えず、電池特性の向上をもたらす。

【0028】更に、該増粘剤を添加する場合は、該樹脂粉末100重量部に対し5重量部以下にとどめるときは、電池に対する悪影響を与えることなく、該分散物のシート成形性の向上に役立つ効果を有する。

【0029】かくして、上記の本発明の製造法により得られる焼結式セパレータは、従来の焼結式セパレータに比し、孔径のバラツキを減少せしめ、活物質の透過性を阻止すると共に親水性が優れているため、電池寿命の増大をもたらす。